

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-034254

(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl. C07C 49/12
C07C 45/77
C07F 1/04

(21)Application number : 10-203538

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.07.1998

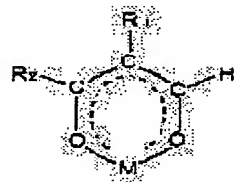
(72)Inventor : TAKECHI EIJI

(54) PRODUCTION OF BETA-KETOALDEHYDE ALKALI SALT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing highly pure a β -ketoaldehyde alkali salt in a high yield.

SOLUTION: This method comprises reacting a formate ester with a ketone to give a β -ketoaldehyde alkali salt shown by the formula [R1 is a (substituted) 1-8C alkyl or aryl, or H; R2 is a (substituted) 1-8C alkyl, aryl, or H; M is Na, K, or Li] by dropwise adding (A) a formate ester to an organic solvent containing (B) at least one alkali metal compound(s) selected from an alkali metal, an alkali metal hydride, an alkali metal methyl alkoxide, and an alkali metal ethyl alkoxide at an A/B molar ratio of 1.5-3.0 at a temp. of -10 to 50° C, followed by dropwise adding (C) a ketone to the alkali metal compound at a C/B molar ratio of 0.8-1.5 at a temp. of -20 to 15° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-34254
(P2000-34254A)

(43) 公開日 平成12年2月2日 (2000. 2. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 49/12		C 0 7 C 49/12	4 H 0 0 6
45/77		45/77	4 H 0 4 8
C 0 7 F 1/04		C 0 7 F 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-203538

(22) 出願日 平成10年7月17日 (1998. 7. 17)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 武市 栄治

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

F ターム (参考) 4H006 AA02 AC22 AC45 AC90 BB10
BC10 BC31 BD21 BE15 BE21
4H048 AA02 AC45 AC90 BC10 BC31
BE21 VA20 VA50 VB10

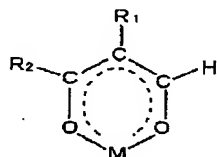
(54) 【発明の名称】 β -ケトアルデヒアルカリ塩の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度、高収率で β -ケトアルデヒアルカリ塩を得ることができる製造方法を提供する。

【解決手段】 ギ酸エステル類とケトン類とを反応させて一般式 (I) :

【化1】



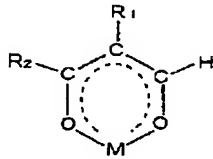
〔一般式 (I) 中、 R_1 は置換基を有していてもよい炭素数 1~8 のアルキル基又はアリール基を示す。 R_2 は置換基を有していてもよい炭素数 1~8 のアルキル基、アリール基、又は水素原子を示す。 M は Na、K、Li を示す。〕で示される β -ケトアルデヒアルカリ塩を製造する方法において、アルカリ金属、アルカリ金属の水素化物、アルカリ金属のメチルアルコキシド、またはアルカリ金属のエチルアルコキシドから選ばれる少なくとも

も一種のアルカリ金属化合物含有の有機溶媒中へ、前記アルカリ金属化合物に対して 1. 5~3. 0 モル倍のギ酸エステル類を $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲で滴下反応させた後、アルカリ金属化合物に対して 0. 8~1. 5 モル倍のケトン類を $-20 \sim 15^\circ\text{C}$ の温度範囲で滴下反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ギ酸エステル類とケトン類とを反応させて一般式 (I) :

【化 1】



【一般式 (I) 中、R₁は置換基を有していてもよい炭素数 1～8 のアルキル基又はアリール基を示す。R₂は置換基を有していてもよい炭素数 1～8 のアルキル基、アリール基、又は水素原子を示す。Mは Na、K、Li を示す。】で示される β-ケトアルデヒアルカリ塩を製造する方法において、アルカリ金属、アルカリ金属の水素化物、アルカリ金属のメチルアルコキシド、またはアルカリ金属のエチルアルコキシドから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属化合物含有の有機溶媒中へ、前記アルカリ金属化合物に対して 1.5～3.0 モル倍のギ酸エステル類を -10～50℃ の温度範囲で滴下反応させた後、アルカリ金属化合物に対して 0.8～1.5 モル倍のケトン類を -20～15℃ の温度範囲で滴下反応させることを特徴とする β-ケトアルデヒアルカリ塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子ポリマーとりわけ高機能性のポリプロピレン及び、エチレンプロピレン共重合ポリマーの重合反応に使用される触媒としての β-ケトアルデヒバナジウム (III) 錯体の配位子となる β-ケトアルデヒアルカリキレート塩の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】β-ケトアルデヒアルカリキレート塩の合成方法として従来知られている方法は、例えば、ナトリウムとナトリウムに対して等モルのギ酸エチルを含有するエーテル溶液中へ、ナトリウムに対して等モルのメチルエチルケトンを滴下し、縮合反応させることにより、2-メチル-3-オキソブタレートナトリウム塩を合成する方法が知られている [Raymond P. Mariella, J. Am. Chem. Soc., 69, 2670 (1947)]。しかしながら、この方法では、副反応が進行し易く、目的化合物の β-ケトアルデヒアルカリキレート塩を高収率で得ることができない。

【0003】この目的化合物である β-ケトアルデヒアルカリキレート塩は、高機能性のポリプロピレン及び、エチレンプロピレン共重合ポリマーの重合反応に使用される触媒としての β-ケトアルデヒバナジウム (III)

錯体の配位子原料であるため、高収率で得られる工業的な製造方法が切望されている。

【0004】

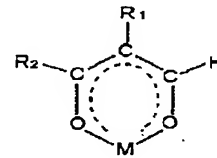
【発明が解決しようとする課題】上記に示したように β-ケトアルデヒアルカリキレート塩の製造方法において、従来の方法では β-ケトアルデヒアルカリキレート塩を高収率で得ることができないという問題があった。本発明は、このような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、経済的に、且つ高純度、高収率で β-ケトアルデヒアルカリ塩を得ることができ製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者等は、β-ケトアルデヒアルカリ塩の製造方法について種々検討した結果、アルカリ金属化合物含有の無水有機溶媒中へギ酸エステル類とケトン類とを特定のモル比、特定の温度で、しかも、アルカリ金属化合物含有の無水有機溶媒中へギ酸エステル類を滴下反応させて十分に活性化させた後、ケトン類を滴下反応させることにより、β-ケトアルデヒアルカリ塩を高純度、高収率で得られることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0006】即ち、本発明の β-ケトアルデヒアルカリ塩の製造方法は、ギ酸エステル類とケトン類とを反応させて一般式 (I) :

【化 2】



【一般式 (I) 中、R₁は置換基を有していてもよい炭素数 1～8 のアルキル基又はアリール基を示す。R₂は置換基を有していてもよい炭素数 1～8 のアルキル基、アリール基、又は水素原子を示す。Mは Na、K、Li を示す。】で示される β-ケトアルデヒアルカリ塩を製造する方法において、アルカリ金属、アルカリ金属の水素化物、アルカリ金属のメチルアルコキシド、またはアルカリ金属のエチルアルコキシドから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属化合物含有の有機溶媒中へ、前記アルカリ金属化合物に対して 1.5～3.0 モル倍のギ酸エステル類を -10～50℃ の温度範囲で滴下反応させた後、アルカリ金属化合物に対して 0.8～1.5 モル倍のケトン類を -20～15℃ の温度範囲で滴下反応させることを特徴とする。

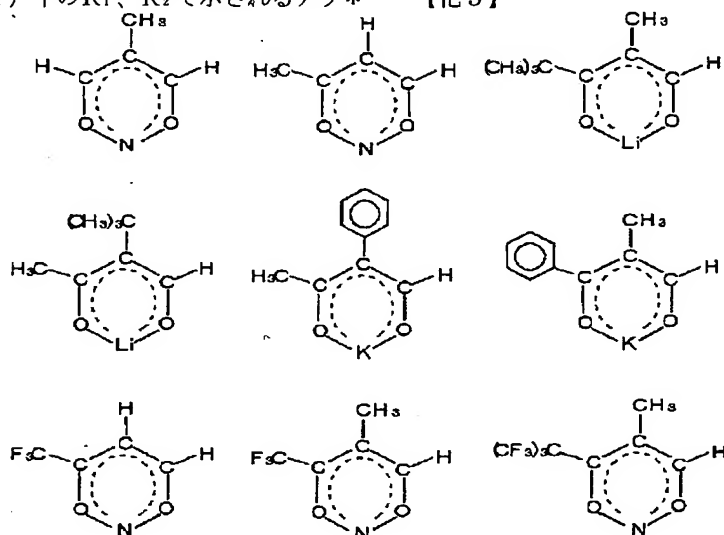
【0007】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法において得られる β-ケトアルデヒアルカリキレート塩は、一般式 (I) で表される化合物である。

【0008】一般式 (I) 中の R₁、R₂で示されるアル

キル基としては、置換基を有していてもよい炭素数1～8の直鎖状及び分岐状のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

【0009】一般式(1)中のR₁、R₂で示されるアリ*



*ール基としては、具体的にはフェニル基、トリル基、エチルフェニル基等が挙げられる。

【0010】また、一般式(1)で示されるβ-ケトアルデヒアルカリ塩としては、具体的には、

【化3】

等を挙げることができる。

【0011】本発明において、目的化合物であるβ-ケトアルデヒアルカリキレート塩の収率や純度を考慮すると、無水有機溶媒中にアルカリ金属化合物を加え攪拌して懸濁液とし、続いて該溶媒中にギ酸エステル類を滴下反応させてギ酸エステル類を活性化させた後、ケトン類を滴下し縮合反応させることが必須である。なぜならば、アルカリ金属化合物、ギ酸エステル類、及びケトン類の滴下する順番が逆転した場合、または同時に滴下した場合には、クライゼン縮合反応が適切に進行せずに副反応が進行し易く、目的物の品質の劣化と収率の低下をもたらすからである。

【0012】本発明において使用されるアルカリ金属化合物は、アルカリ金属、アルカリ金属の水素化物、アルカリ金属のメチルアルコキシド、またはアルカリ金属のエチルアルコキシドから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属化合物であり、前記アルカリ金属としては、Na、Li、Kを使用することが好ましい。

【0013】本発明において使用されるギ酸エステル類及び、ケトン類としては、目的化合物である上記β-ケトアルデヒアルカリキレート塩に適応した化合物が用いられる。例えば、2-メチル-3-オキソブタナレートナトリウム塩を合成する場合は、ギ酸エステル類として、ギ酸メチルまたは、ギ酸エチル等を用いることができ、またケトン類としては、メチルエチルケトンを用いることができる。更に、3-オキソブタナレートナトリウム塩を合成する場合は、ギ酸エステル類として、ギ酸メチルまたは、ギ酸エチル等を用いることができ、また

ケトン類としては、アセトンを用いることができる。

【0014】本発明において、ギ酸エステル類は、アルカリ金属化合物に対して、1.5～3.0モル倍を滴下し反応させることが好ましい。なぜならば、ギ酸エステル類の滴下量が1.5モル倍未満では、収率が低下する傾向があり、3.0モル倍を超えると過剰の未反応のギ酸エステル類が残留するため、目的化合物の品質を低下させるとともに、経済的でないからである。

【0015】本発明において、ケトン類は、アルカリ金属化合物に対して、0.8～1.5モル倍を滴下し反応させることが好ましい。なぜならば、ケトン類の滴下量が0.8モル倍未満では、不安定な反応中間体の存在により副反応が生じ易くなり、品質及び収率が低下する傾向がある。また、1.5モル倍を超えると過剰の未反応のケトン類が残留するため、目的物の品質を低下させるとともに、経済的でないからである。

【0016】本発明において、アルカリ金属化合物含有の有機溶媒中にギ酸エステル類を滴下する際の温度としては、目的化合物の収率や純度を考慮すると、-10～50℃が必須であり、好ましくは10～30℃の温度範囲で滴下する。なぜならば、滴下する際の温度が-10℃未満では、反応が十分に進行せずに目的物の品質及び収率の低下をもたらす傾向があり、50℃を超えると副反応が進行し易くなるため、品質の低下をもたらす傾向があるからである。

【0017】また、本発明において、ケトン類を滴下する際の温度としては、目的化合物の収率や純度を考慮すると、-20～15℃が必須であり、好ましくは0～1

5℃の温度範囲で滴下する。なぜならば、滴下する際の温度が-20℃未満では、反応が十分に進行せずに目的物の品質及び収率の低下をもたらす傾向があり、15℃を超えると副反応が進行し易くなるため、品質の低下をもたらす傾向があるからである。

【0018】本発明における反応は、乾燥した不活性ガス雰囲気下、脱水処理した有機溶媒中で攪拌しながら行うことが好ましい。不活性ガスとは、Ne、Ar、N₂、He等の反応に関与しないガスをいう。有機溶媒を脱水処理するのは、反応系に水が混入すると反応を阻害する傾向があるからである。

【0019】上記有機溶媒には、好ましくは鎖状エーテル類、環状エーテル類、環状炭化水素及び、これらの混合物が使用できる。具体的には、鎖状エーテル類としては、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、環状エーテル類としては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、環状炭化水素としては、トルエン等が挙げられる。より好ましくは、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランを有機溶媒として用いる。

【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0021】【実施例1】内容量2リットルの四つ口フラスコに溶媒として無水THF 1.5リットルとナトリウムメトキシド64.8g (1.18mol)を加え十分に攪拌し、この懸濁液中に室温下で、ギ酸エチル210ml (2.61mol)を1時間かけて滴下した。さらにこの反応液を氷浴下、内温を0℃に保ちながらメチルエチルケトン115ml (1.28mol)を1時間かけて滴下した。滴下が終了したら、さらに室温で5時間攪拌を続け反応の完結をおこなった。反応終了後、上澄み液を除去して減圧乾燥をおこない、2-メチルー3-オキソブタナレートナトリウム塩の薄黄色粉末結晶122.6g (収率 85%)を得た。得られた結晶のNa含量は18.87% (理論値; 18.85%)、C含量は49.20% (理論値; 49.19%)、H含量は5.89% (理論値; 5.78%)であった。

【0022】【実施例2】内容量2リットルの四つ口フラスコに溶媒として無水THF 1.5リットルとナトリウムメトキシド59.4g (1.10mol)を加え十分に攪拌し、この懸濁液中に室温下で、ギ酸メチル132.1g (2.20mol)を1時間かけて滴下した。さらにこの反応液を氷浴下、内温を0℃に保ちながらアセトン63.9g (1.10mol)を1時間かけて滴下した。滴下が終了したら、さらに室温で5時間攪拌を続け反応の完結をおこなった。反応終了後、上澄み液を除去し、減圧乾燥をおこない、3-オキソブタナレートナトリウム塩の薄黄色粉末結晶102g (収率; 86%)を得た。得られた結晶のNa含量は21.27%

(理論値; 21.27%)、C含量は44.40% (理論値; 44.46%)、H含量は4.69% (理論値; 4.66%)であった。

【0023】【実施例3】内容量2リットルの四つ口フラスコに溶媒として無水THF 1.5リットルとナトリウムメトキシド59.4g (1.10mol)を加え十分に攪拌し、この懸濁液中に室温下で、ギ酸エチル127.8g (2.20mol)を1時間かけて滴下した。さらにこの反応液を氷浴下、内温を0℃に保ちながらフェニルエチルケトン147.6g (1.10mol)を1時間かけて滴下した。滴下が終了したら、さらに室温で5時間攪拌を続け反応の完結をおこなった。反応終了後、上澄み液を除去し、減圧乾燥をおこない、フェニルヒドロキシメチレンエチルケトンのナトリウム塩の薄黄色粉末結晶163g (収率 80%)を得た。得られた結晶のNa含量は12.43% (理論値12.42%)、C含量は64.85% (理論値64.86%)、H含量は5.60% (理論値5.44%)であった。

【0024】【比較例1】内容量2リットルの四つ口フラスコに溶媒として無水THF 1.5リットルとギ酸エチル103ml (1.28mol)とナトリウムメトキシド64.8g (1.18mol)を加え十分に攪拌しながら、この溶液中に室温下で、メチルエチルケトン115ml (1.28mol)を1時間かけて滴下した。滴下が終了したら、さらに室温で5時間攪拌を続け反応の完結をおこなった。反応終了後、上澄み液を除去し、減圧乾燥をおこない2-メチルー3-オキソブタナレートナトリウム塩の薄黄色粉末結晶57gを得たが、収率は、40%と低く、工業的なレベルには達していなかった。また、得られた結晶のNa含量は17.98% (理論値18.85%)、C含量は49.45% (理論値49.19%)、H含量は5.90% (理論値5.78%)で、高純度な2-メチルー3-オキソブタナレートナトリウム塩は得られなかった。

【0025】【比較例2】内容量2リットルの四つ口フラスコに溶媒として無水THF 1.5リットルとナトリウムメトキシド64.8g (1.18mol)を加え十分に攪拌し、この懸濁液中に氷浴下、内温を0℃に保ちながらメチルエチルケトン115ml (1.28mol)を1時間かけて滴下した。さらにこの反応液中に室温下で、ギ酸エチル210ml (2.61mol)を1時間かけて滴下した。滴下が終了したら、さらに室温で5時間攪拌を続け反応の完結をおこなった。反応終了後、上澄み液を除去し、減圧乾燥をおこない2-メチルー3-オキソブタナレートナトリウム塩の薄黄色粉末結晶65gを得たが、収率は45%と低かった。また、得られた結晶のNa含量は18.00% (理論値18.85%)、C含量は48.20% (理論値49.19%)、H含量は6.89% (理論値5.78%)で、高純度の2-メチルー3-オキソブタナレートナトリウム

塩は得られなかった。

【0026】【比較例3】内容量2リットルの四つ口フラスコに溶媒として無水THF1.5リットルとナトリウムメトキシド64.8g(1.18mol)を加え十分に攪拌し、この懸濁液中に室温下で、ギ酸エチル104ml(1.30mol)を1時間かけて滴下した。さらにこの反応液を氷浴下、内温を0℃に保ちながらメチルエチルケトン115ml(1.28mol)を1時間かけて滴下した。滴下が終了したら、さらに室温で5時間攪拌を続け反応の完結をおこなった。反応終了後、上澄み液を除去し、減圧乾燥をおこない2-メチル-3-オキソブタナレートナトリウム塩の薄黄色粉末結晶65gを得たが、収率は45%と低かった。また、得られた

結晶のNa含量は17.98%(理論値18.85%)、C含量は48.20%(理論値49.19%)、H含量は5.89%(理論値5.78%)で、高純度の2-メチル-3-オキソブタナレートナトリウム塩は得られなかった。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法によれば、アルカリ金属化合物含有の溶媒中において、ギ酸エステル類とケトン類とを特定のモル比、特定の温度範囲、特定の滴下順序で反応させることにより、品質の良いβ-ケトアルデヒアルカリキレート塩を高純度、高収率で得ることができる。